

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日
Date of Application:

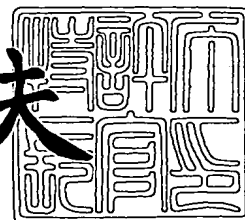
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 1 7 7 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 1 7 7 3]

出 願 人 株 式 会 社 液 晶 先 端 技 術 開 発 セ ン タ ー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 8 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 PE32-20A

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 誘電体膜およびその形成方法ならびに誘電体膜を用いた
半導体装置およびその製造方法

【請求項の数】 25

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社液晶
 先端技術開発センター内

 【氏名】 後藤 真志

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社液晶
 先端技術開発センター内

 【氏名】 中田 行彦

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社液晶
 先端技術開発センター内

 【氏名】 東 和文

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社液晶
 先端技術開発センター内

 【氏名】 岡本 哲也

【特許出願人】

 【識別番号】 501286657

 【氏名又は名称】 株式会社液晶先端技術開発センター

【代理人】

【識別番号】 100070024

【弁理士】

【氏名又は名称】 松永 宣行

【選任した代理人】

【識別番号】 100125081

【弁理士】

【氏名又は名称】 小合 宗一

【選任した代理人】

【識別番号】 100125092

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 玲太郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-351167

【出願日】 平成14年12月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008877

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0304356

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体膜およびその形成方法ならびに誘電体膜を用いた半導体装置およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成された誘電体膜であって、シリコンと酸素との組成比が（ $1:1.94$ ）～（ $1:2$ ）であるシリコン酸化膜を含む、誘電体膜。

【請求項 2】 ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成された誘電体膜であって、シリコンと窒素との組成比が（ $3:3.84$ ）～（ $3:4$ ）であるシリコン窒化膜を含む、誘電体膜。

【請求項 3】 ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成された誘電体膜であって、シリコンと酸素との組成比が（ $1:1.94$ ）～（ $1:2$ ）である酸化シリコンまたはシリコンと窒素との組成比が（ $3:3.84$ ）～（ $3:4$ ）である窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む、誘電体膜。

【請求項 4】 前記ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的にシリコン層またはシリコン化合物層が形成され、前記誘電体膜は前記シリコン層またはシリコン化合物層上の少なくとも一部に形成されている、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の誘電体膜。

【請求項 5】 前記プラスチック基板は、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂またはポリエステル樹脂からなる、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の誘電体膜。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の誘電体膜を形成するための方法であって、少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層を有する基板を準備すること、前記シリコン層の表面を、前記誘電体膜を構成する少なくとも 1 つの元素からなる気体が存在する環境下に置くこと、および前記環境下で 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマを生じさせることを含む、誘電体膜の形成方法。

【請求項 7】 前記気体は、酸素分子、窒素分子またはアンモニア分子からなる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記環境は、さらに、希ガス元素からなる気体を含み、前記希ガス元素からなる気体の分圧が全圧力の 9 0 % 以上である、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記希ガス元素は、アルゴン、キセノンまたはクリプトンである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】 前記気体は酸素分子であり、前記希ガス元素はキセノンであり、前記プラズマから生じる光のエネルギーが 8 . 8 e V 以下である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 1】 前記プラズマを生じさせるための電源周波数が 2 . 4 5 G H z 以上である、請求項 6 から 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】 前記基板は 9 0 ℃ 以上 4 0 0 ℃ 以下に加熱されている、請求項 6 から 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】 ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層上の少なくとも一部に形成された誘電体膜であってシリコンと酸素との組成比が (1 : 1 . 9 4) ~ (1 : 2) であるシリコン酸化膜を含む誘電体膜を有する半導体装置。

【請求項 1 4】 ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層上の少なくとも一部に形成された誘電体膜であってシリコンと窒素との組成比が (3 : 3 . 8 4) ~ (3 : 4) であるシリコン窒化膜を含む誘電体膜を有する半導体装置。

【請求項 1 5】 ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層上の少なくとも一部に形成された誘電体膜であってシリコンと酸素との組成比が (1 : 1 . 9 4) ~ (1 : 2) である酸化シリコンまたはシリコンと窒素との組成比が (3 : 3 . 8 4) ~ (3 : 4) である窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜を有する半導体装置。

【請求項 1 6】 前記誘電体膜はゲート絶縁層の厚さ方向に関して該ゲート

絶縁層の一部をなす、請求項 13 から 15 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

【請求項 17】 前記プラスチック基板は、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂またはポリエステル樹脂からなる、請求項 13 から 16 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

【請求項 18】 請求項 13 から 17 のいずれか 1 項に記載の半導体装置を製造する方法であって、少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層を有する基板を準備すること、前記シリコン層の表面を、前記誘電体膜を構成する少なくとも 1 つの元素からなる気体が存在する環境下に置くこと、および前記環境下で 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマを生じさせることを含む、半導体装置の製造方法。

【請求項 19】 前記気体は、酸素分子、窒素分子またはアンモニア分子からなる、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】 前記環境は、さらに、希ガス元素からなる気体を含み、前記希ガス元素からなる気体の分圧が全圧力の 90% 以上である、請求項 18 または 19 に記載の方法。

【請求項 21】 前記希ガス元素は、アルゴン、キセノンまたはクリプトンである、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】 前記気体は酸素分子であり、前記希ガス元素はキセノンであり、前記プラズマから生じる光のエネルギーが 8.8 eV 以下である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】 前記プラズマを生じさせるための電源周波数が 2.45 GHz 以上である、請求項 18 から 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】 前記基板は 90°C 以上 400°C 以下に加熱されている、請求項 18 から 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】 前記誘電体膜はゲート絶縁層の厚さ方向に関して該ゲート絶縁層の一部をなす、請求項 18 から 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体膜およびその形成方法ならびに誘電体膜を用いた半導体装置およびその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

誘電体膜として、酸化シリコン (SiO_2) または窒化シリコン (Si_3N_4) からなる膜があり、これらは、例えば半導体装置のゲート絶縁層やレンズのコーティング層に用いられる。また、これらの誘電体膜は、例えばプラズマ酸化法により形成される (例えば、特許文献 1 および 2 を参照。)。

【0003】**【特許文献 1】**

特開平 11-279773 号公報 (第 4～7 頁、図 1)

【0004】**【特許文献 2】**

特開 2001-102581 号公報 (第 3～5 頁、図 1)

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

上記特許文献 1 および 2 には、誘電体膜の形成の高速化および該膜の低損傷化のためのプラズマの高密度化および低温化について示されている。しかし、上記特許文献 1 に記載の方法では、低温環境下での誘電体膜の形成を高速化することはできるが、良好な誘電体膜を形成することができない。また、上記特許文献 2 に記載の方法では、誘電体膜にこれを構成する元素とは異なる他の元素が含有されるため、結晶構造上の欠陥を生じさせ、良好な誘電体膜を形成することができない。

【0006】

また、良好な品質を有しない誘電体膜を、例えば半導体装置のゲート絶縁層やレンズのコーティング層に用いた場合には、半導体装置の電気的特性の劣化 (例えば動作速度や信頼性の低下) やレンズの光学的特性の低下 (例えば屈折率の低下) を生じさせる。このように、誘電体膜の品質が半導体装置の電気的特性やレ

レンズの光学的特性に大きな影響を与える。

【0007】

本発明の目的は、品質が改善された誘電体膜およびその形成方法ならびに誘電体膜を用いた半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決する解決手段、作用及び効果】

本発明に係る誘電体膜は、ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されており、シリコンと酸素との組成比が(1:1.94)～(1:2)であるシリコン酸化膜、シリコンと窒素との組成比が(3:3.84)～(3:4)であるシリコン窒化膜、または、シリコンと酸素との組成比が(1:1.94)～(1:2)である酸化シリコンもしくはシリコンと窒素との組成比が(3:3.84)～(3:4)である窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む。

【0009】

本発明によれば、誘電体膜は、シリコンと酸素との組成比が(1:1.94)～(1:2)であるシリコン酸化膜を含み、この組成比は、シリコン酸化膜(SiO_2)のシリコンと酸素との理想的な組成比すなわち化学量論的組成比1:2にほぼ等しい。また、他の誘電体膜は、シリコンと窒素との組成比が(3:3.84)～(3:4)であるシリコン窒化膜を含み、この組成比は、シリコン窒化膜(Si_3N_4)のシリコンと窒素との理想的な組成比3:4にほぼ等しい。さらに他の誘電体膜は、シリコンと酸素との組成比が(1:1.94)～(1:2)である酸化シリコンまたはシリコンと窒素との組成比が(3:3.84)～(3:4)である窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含み、酸化シリコン(SiO_2)または窒化シリコン(Si_3N_4)の組成比は、理想的な組成比にほぼ等しい。

【0010】

したがって、本発明に係る誘電体膜は、結晶構造上の欠陥の極めて少ない、良好な品質を有し、これを用いた半導体装置の電気的特性やレンズの光学的特性を向上に寄与する。

【0011】

前記ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的にシリコン層またはシリコン化合物層が形成され、前記誘電体膜が前記シリコン層またはシリコン化合物層上の少なくとも一部に形成されるものとすることができる。これによれば、耐熱性の低いガラス基板またはプラスチック基板について誘電体膜を形成することができる。

【0012】

前記プラスチック基板として、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂またはポリエステル樹脂からなるものとすることができる。これによれば、可撓性を有する基板について誘電体膜を形成することができる。

【0013】

本発明に係る誘電体膜の形成方法は、前記した誘電体膜を形成するための方法であって、少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層を有する基板を準備すること、前記シリコン層の表面を、前記誘電体膜を構成する少なくとも1つの元素からなる気体が存在する環境下に置くこと、および前記環境下で 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマを生じさせることを含む。

【0014】

本発明によれば、前記シリコン層の表面は、前記誘電体膜を構成する少なくとも1つの元素からなる気体が存在する環境下で 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマにさらされる。プラズマ中には、 2×10^{13} 個 cm^{-3} 以上の原子密度を有する前記気体元素の原子状気体（例えばイオンのような電離状態の気体）が発生し、シリコンと前記気体元素との結合が促進され、シリコンと誘電体膜を構成する少なくとも1つの元素との理想的な組成比すなわち化学量論的組成比にほぼ等しい組成比を有する、シリコンの例えば酸化膜あるいは窒化膜を含む誘電体膜を形成することができる。

【0015】

このようにして得られた誘電体膜は、結晶構造上の欠陥の極めて少なく、高い

品質を有する。したがって、電気的特性の良い半導体装置や光学的特性の良いレンズを実現することができる。

【0016】

また、プラズマはそのプラズマ内の温度がそのプラズマの電子密度の増加とともに低下する性質を有し、前記 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマ内においてはその温度は 400°C 以下である。電子密度の増加によりさらに 200°C 以下とすることができる。したがって、耐熱性の低いガラス基板やプラスチック基板について誘電体膜を形成することができる。

【0017】

好ましくは、前記気体は、酸素分子、窒素分子またはアンモニア分子からなる。これにより、理想的な組成比にほぼ等しい組成比を有するシリコン酸化膜やシリコン窒化膜あるいはこのような組成比を有する酸化シリコンまたは窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜を形成することができる。

【0018】

好ましくは、前記環境は、さらに、希ガス元素からなる気体を含み、前記希ガス元素からなる気体の分圧が全圧力の90%以上である。これにより、シリコンと誘電体膜を構成する少なくとも1つの元素との結合がより一層促進され、理想的な組成比により一層近い組成比を有するシリコン酸化膜やシリコン窒化膜あるいはこのような組成比を有する酸化シリコンまたは窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜を形成することができる。

【0019】

さらに、好ましくは、前記希ガス元素は、アルゴン、キセノンまたはクリプトンである。これにより、シリコンと誘電体膜を構成する少なくとも1つの元素との結合がより一層促進される。

【0020】

さらに、好ましくは、前記気体は酸素分子であり、前記希ガス元素はキセノンであり、前記プラズマから生じる光のエネルギーが 8.8 eV 以下である。これによれば、シリコンと酸素との結合がより一層促進され、また前記結合によって生じた SiO_2 分子における前記エネルギーによる電子励起によって生じる正孔

の発生が防止される。シリコン酸化膜の SiO_2 分子における電子のエネルギー準位に関し、 SiO_2 の充満帯と伝導帯との間のバンドギャップエネルギーは 8.8 eV であるため、 8.8 eV 以上のエネルギーを有する光が SiO_2 に入射すると、充満帯内の電子が伝導帯に励起され、充満帯に正孔を生じさせる。このような正孔は、誘電体膜を例えば半導体装置のゲート絶縁膜として用いた場合、結晶構造上の欠陥に捕獲（トラップ）され、半導体装置の電気的特性を低下させる。

【0021】

好ましくは、前記プラズマを生じさせるための電源周波数が 2.45 GHz 以上である。これにより、 $3 \times 10^{11} \text{ 個 cm}^{-3}$ 以上の電子密度を有するプラズマを効率よく生じさせることができる。

【0022】

好ましくは、前記基板は 90°C 以上 400°C 以下に加熱されている。これにより、耐熱性の小さいガラス基板やプラスチック基板を用いることができる。

【0023】

本発明に係る半導体装置は、前記シリコン酸化膜を含む誘電体膜を有し、前記誘電体膜は、ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層上の少なくとも一部に形成されている。また、本発明に係る他の半導体装置は、前記シリコン窒化膜を含む誘電体膜を有し、前記誘電体膜は、ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層上の少なくとも一部に形成されている。また、本発明に係るさらに他の半導体装置は、前記シリコン酸窒化膜を含む誘電体膜を有し、前記誘電体膜は、ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層上の少なくとも一部に形成されている。

【0024】

本発明によれば、半導体装置は、シリコン層上に形成された、理想的な組成比にはほぼ等しいシリコン酸化膜（ SiO_2 ）を含む誘電体膜を有する。また、本発明によれば、他の半導体装置は、シリコン層上に形成された、理想的な組成比に

ほぼ等しいシリコン窒化膜 (Si_3N_4) を含む誘電体膜を有する。また、本発明によれば、さらに他の半導体装置は、シリコン層上に形成された、理想的な組成比にほぼ等しい酸化シリコン (SiO_2) または窒化シリコン (Si_3N_4) を備えるシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜を有する。

【0025】

これにより、結晶構造上の欠陥の極めて少ないシリコン酸化膜、シリコン窒化膜またはシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜を有する半導体装置とすることができ、半導体装置の信頼性および電気的特性を向上させることができる。

【0026】

好ましくは、前記誘電体膜はゲート絶縁層の厚さ方向に関して該ゲート絶縁層の一部をなす。これにより、前記ゲート絶縁層と前記シリコン層との間の界面特性が向上し、絶縁層としての機能を確実にすることができる。

【0027】

前記誘電体膜は、ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層上の少なくとも一部に形成されている。これによれば、耐熱性の低いガラス基板またはプラスチック基板について誘電体膜を形成することができる。

【0028】

前記半導体装置のプラスチック基板として、前記した樹脂を用いることができる。これによれば、可撓性を有する基板について誘電体膜を形成することができる。

【0029】

本発明に係る、前記した半導体装置を製造する方法は、少なくとも一部に直接または間接的に形成されたシリコン層を有する基板を準備すること、前記シリコン層の表面を、前記誘電体膜を構成する少なくとも1つの元素からなる気体が存在する環境下に置くこと、および前記環境下で 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマを生じさせることを含む。

【0030】

本発明によれば、前記シリコン層の表面は、前記したと同様に、前記プラズマ

にさらされ、理想的な組成比にほぼ等しい組成比を有するシリコンの例えば酸化膜、窒化膜あるいは酸窒化膜を含む誘電体膜を有する半導体装置を形成することができる。

【0031】

このように結晶構造上の欠陥の極めて少ない、理想的な組成比に極めて近いまたは等しい組成比を有する、シリコンの例えば酸化膜あるいは窒化膜を含む誘電体膜とすることができるので、誘電体膜の品質を向上させることができる。したがって、半導体装置の信頼性および電気的特性を向上させることができる。

【0032】

好ましくは、前記気体は、酸素分子、窒素分子またはアンモニア分子からなる。これにより、前記したと同様のシリコン酸化膜やシリコン窒化膜あるいは酸化シリコンまたは窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜を有する半導体装置を形成することができる。

【0033】

好ましくは、前記環境は、さらに、希ガス元素からなる気体を含み、前記希ガス元素からなる気体の分圧が全圧力の90%以上である。さらに、好ましくは、前記希ガス元素は、アルゴン、キセノンまたはクリプトンである。また、さらに、好ましくは、前記気体は酸素分子であり、前記希ガス元素はキセノンであり、前記プラズマから生じる光のエネルギーが8.8 eV以下である。これにより、より一層優れた誘電体膜を有する半導体装置を形成することができる。

【0034】

好ましくは、前記プラズマを生じさせるための電源周波数が2.45 GHz以上である。これにより、前記プラズマを効率よく生じさせることができる。

【0035】

好ましくは、前記基板は90℃以上400℃以下に加熱されている。これにより、前記と同様の耐熱性の小さい基板を用いることができる。

【0036】

好ましくは、前記誘電体膜はゲート絶縁層の厚さ方向に関して該ゲート絶縁層の一部をなす。これにより、前記したと同様に絶縁層としての機能を確実にする

ことができる。

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明の実施例を詳細に説明する前に概要について述べる。

本発明に係る、シリコン層に誘電体膜を形成する方法にあつては、酸素または窒素からなる気体が存在する環境下で 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマを生じさせる。これにより、酸素または窒素の原子密度が 2×10^{13} 個 cm^{-3} 以上の原子状気体（例えばイオンのような電離状態の気体）が発生する。このようなプラズマ環境下で、酸化シリコンまたは窒化シリコンからなる誘電体膜が形成される。これにより、 400°C 以下、さらには 200°C 以下においても良好な品質を有する誘電体膜を高速に形成することができる。

【0038】

これに代えて、希ガス元素からなる気体が存在する環境下で 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマを生じさせ、このプラズマ中に酸素または窒素からなる気体を導入することにより、酸素または窒素の原子密度が 2×10^{13} 個 cm^{-3} 以上の原子状気体（例えばイオンのような電離状態の気体）を発生させるものであってもよい。この場合にも、 400°C 以下、さらには 200°C 以下においても良好な品質を有する誘電体膜を高速に形成することができる。

【0039】

このように、プラズマを生じさせるための気体として希ガス元素からなる気体を用い、これに酸素または窒素を混合することによってプラズマの電子密度が増加し、気体を構成する分子の分解効率が増加する。特に希ガスの混合比を 90% 以上にすると前記電子密度が急激に増加し、より一層効果的である。

【0040】

プラズマを生じさせるための電源周波数を増加させると電源電力が同じであってもプラズマの電子密度が増加し、気体を構成する分子の分解効率が増加する。

【0041】

誘電体膜の形成において、基板を 90°C 以上の温度で加熱した状態で形成され

た誘電体膜内の構成元素の組成比を X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、以下「XPS」という。) により求めると、酸化シリコンにおけるシリコンと酸素との組成比が 1 : 1.94 より優れ、また、窒化シリコンにおけるシリコンと窒素との組成比が 1 : 1.29 より優れる分析結果が得られた。これらを用いた電子デバイス例えば薄膜トランジスタのような半導体装置は、従来の半導体装置よりも界面準位やリーク電流等についての電気的特性が向上し、また、電気的特性が経時的に変化することがないので信頼性も向上する。

【0042】

実施例 1

誘電体膜の形成のために、例えば図 1 に示すような表面波プラズマ型のプラズマ発生装置 10 を用いることができる。図示の装置 10 は、プラズマ発生のために、マイクロ波発生用の電源装置 12 と、マイクロ波の周波数と電力とを調整するチューナ 14 とを備える。

【0043】

チューナ 14 で周波数および電力を調整されたマイクロ波が、導波管 16 内の同軸ケーブル 18 を通って、例えば 264 mm の外径を有するラジアルラインスロットアンテナ (以下「RLSA」という。) 20 に供給される。その結果、所定の真空度状態にある反応室 22 内にプラズマが発生する。少なくとも一部にシリコン層が形成された基板 24 が、装置 10 の石英窓 26 から例えば 54 mm の距離をおいてシリコン層を石英窓 26 に対向させて、反応室内 22 の支持板 28 に配置されている。支持板 28 は、選択的に、回転駆動装置 30 により連続的または間欠的に回転される。

【0044】

窓状の分析用ポート 32 が、基板 24 と石英窓 26 との間の間隔と同じく、石英窓 26 から 54 mm の距離だけ離されて設けられており、ポート 32 は、ラングミュアプローブによる電子密度測定および発光分析に用いられる。これにより、基板 24 上で電子密度測定および発光分析を行った場合と同じ測定および分析結果を得ることができる。

【0045】

前記酸化シリコンからなる膜であるシリコン酸化膜の膜厚は、基板 24 を取り巻く環境が反応室 22 の真空度と同じに保たれるように慎重に測定容器に移動して、インサイチュウエリプソメータで測定する。

【0046】

実施例 1 においては、基板 24 として、P 型 (100) の Si 単結晶ウエハ基板を用いた。まず、反応室 22 内の真空排気処理後、反応室 22 内に酸素およびクリプトン (以下「Kr」という。) の気体分子を反応室 22 内の気体圧力が 100 Pa になるまで導入し、基板 24 を 300℃ の温度で加熱した状態で 2.45 GHz の周波数と 1000 W の電力とを有するマイクロ波を反応室 22 内に供給することにより、基板 24 に形成されたシリコンに酸化処理を施した。前記シリコンに施した酸化処理時間は 4 分間である。このシリコンの酸化処理によってシリコンに形成されたシリコン酸化膜の厚さを測定した。

【0047】

さらに、Kr と酸素 (O_2) との混合気体からなる環境におけるシリコン酸化膜の厚さを測定した。この測定は、Kr と酸素との気体混合比を種々に変えて行った。この結果をグラフとして図 2 に示す。図に示すように、Kr と酸素との混合気体における Kr の気体の分圧が約 90% 以上の環境下で形成されたシリコン酸化膜が最も厚いことがわかる。

【0048】

次に、マイクロ波についての周波数および電力を前記したと同様の条件に設定し、酸素気体の圧力が 100% である環境 (すなわち酸素のみの環境)、および気体分圧に関して Kr/ O_2 が 97%/3% である環境からなる、異なる 2 つの環境下でそれぞれ生じさせたプラズマ内で、前記基板の Si 基板を 90℃ から 350℃ の範囲の種々の温度で加熱させた状態でシリコンを酸化させ、4 nm の厚さを有するシリコン酸化膜を形成したときの、シリコンと酸素との組成比を測定した。

【0049】

シリコンと酸素との組成比の測定において用いた分析方法は、X 線光電子分光

法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、以下「XPS」という。) である。分析結果をグラフとして図3に示す。

【0050】

前記Kr/O₂が97%/3%である環境下で形成された酸化シリコンについては、二酸化シリコン (SiO₂) におけるシリコンと酸素との化学量論的組成比が1:2であるところ、実際に形成された酸化シリコンSiO_xにおけるXの値は、基板24の加熱温度が約350℃であるとき約1.98であり、この値は化学量論的組成比に極めて近い。すなわち、SiO₂として結晶構造上の欠陥が非常に少ないシリコン酸化膜が得られたことを示す。また、基板24の加熱温度が約90℃であるときにおいても、Xの値が約1.94であり、この値もまた化学量論的組成比に近く、このときのシリコン酸化膜の結晶構造上の欠陥が少ない。

【0051】

前記酸素のみの環境下で形成された酸化シリコンについても、基板24の加熱温度が約90℃～約350℃において、前記Xの値が約1.91～約1.94であった。

【0052】

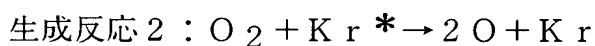
この分析結果を解析するため、アクチノメトリー法として知られている方法で酸素の原子密度 (単位は任意単位 a. u. (arbitrary unit) である。) を測定した。Ar 気体を分圧として1%になる量だけ前記気体環境に加え、酸素原子の926 nmの発光とArの750 nmの発光との2つの光の強度比から、酸素原子の相対密度を求めた。この結果をグラフとして図4に示す。図4からわかるように、Kr 90%以上で酸素原子が急激に増加し、シリコン酸化膜の膜厚変化の傾向 (図2を参照。) と一致している。Kr/O₂が90%/10%の場合について、出現質量分析法により酸素原子密度を測定した。この方法によれば、測定に時間を要するが、原子について前記した相対密度ではなく、絶対密度を測定することができる。前記酸素原子の絶対密度を測定した結果、 2×10^{13} 個 cm⁻³の値が得られた。

【0053】

このような傾向の一致に関し、酸素原子密度について数値解析した結果をグラフとして図5に示す。酸素気体分子と電子との衝突による酸素原子の生成（生成反応1、白四角印（□）で示す。）は O_2 分圧の減少と共に、直線的に減少する。また、酸素気体分子とKr気体分子との衝突による酸素原子の生成（生成反応2、黒四角印（■）で示す。）は、Kr/ O_2 が50%/50%であるとき最も多く、Krの増加と共に減少する。生成反応1および2は、以下の式で示される。

【0054】

【数1】



【0055】

これらの生成反応に関する分析のために、プラズマの電子密度をラングミュアプローブで測定した。この結果をグラフとして図6に示す。図6からわかるように、Krの分圧が90%以上になるとプラズマの電子密度が急激に増加する。また、プラズマの電子密度が 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上のときの酸素原子密度を測定した結果、酸素原子密度は 2×10^{13} 個 cm^{-3} 以上であった。また、Krのみの気体環境下でのプラズマの電子密度は高く、このプラズマ内に酸素の気体を少しずつ導入すると、酸素原子が生じ、プラズマの電子密度が低下することが発見された。

【0056】

図6に示すプラズマの電子密度の測定結果の値と図5に示す数値解析による計算値とより、図7に示すグラフが得られる。プラズマの電子密度の増加が酸素原子密度の増加に非常に影響していることが理解される。酸化反応の理論によると、酸素原子が酸化により生成されたシリコン酸化膜中を拡散する、いわゆる拡散律速の状態ではシリコン酸化膜の厚さは、図8に示すように、酸素原子数の平方根で示される。図8に示すように、数値解析の値が、シリコン酸化膜の厚さの測定値とよく一致することが理解される。

【0057】

このように、 3×10^{11} 個 cm^{-3} の電子密度を有するプラズマ内において、酸素原子密度が 2×10^{13} 個 cm^{-3} 以上になることが見いだされた。

【0058】

シリコンについてのプラズマ酸化膜の特性を決定するため、プラズマ酸化膜の赤外線吸収スペクトラムを測定した。図 11 に、クリプトン気体と、クリプトン・酸素の混合気体との比 γ （すなわち、 $\gamma = \text{Kr} / (\text{Kr} + \text{O}_2)$ ）である。）について、 $\gamma = 0$ （%）におけるプラズマ酸化膜の赤外線吸収スペクトラムを種々の基板温度で測定した結果を示す。同様に、図 12 に、 $\gamma = 97$ （%）におけるプラズマ酸化膜の赤外線吸収スペクトラムを種々の基板温度で測定した結果を示す。測定に用いた試料のプラズマ酸化膜の厚さは $5 \sim 8 \text{ nm}$ である。図 11 に示すように、 $\gamma = 0$ （%）である O_2 プラズマを用いたときは、得られたシリコン酸化膜についての TO フォノン・モードのピーク波数は、基板温度を、 350°C 、 300°C 、 200°C と低下させていくと、各々 1069 cm^{-1} 、 1066 cm^{-1} 、 1064 cm^{-1} と低下していく。図 12 に示すように、 $\gamma = 97$ （%）である Kr / O_2 プラズマを用いたときは、得られたシリコン酸化膜についての TO フォノン・モードのピーク波数は、ほぼ一定の値（図示の例では 1070 cm^{-1} ）であり、少なくとも図示の温度範囲では基板温度に依存しない。TO フォノン・モードのピーク波数は、図 12 に示すように、 950°C における熱シリコン酸化膜のピーク波数とほぼ同じである。

【0059】

実施例 2

プラズマ酸化法により、気体の分圧について Kr / O_2 が $97\% / 3\%$ である環境下で、 4 nm の厚さのシリコン酸化膜を形成した後、 50 nm のシリコン酸化膜（ SiO_2 ）をテトラエチルオルトシリケート（*tetra ethyl ortho silicate*、以下「TEOS」という。）と O_2 との混合気体の環境下で、周波数帯として VHF 帯域を用いる化学気相成長装置（VHF-CVD 装置）を用いて、プラズマ励起化学気相成長（PECVD）法により形成した。このシリコン酸化膜にアルミニウム電極を形成してキャパシターを作製し、容量電圧特性（C-V 特性）より界面準位密度を測定した。

【0060】

その測定結果を図9にグラフとして示す。界面準位密度は、 $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であった。この値は、CVD法で直接シリコン酸化膜を形成した場合における値 $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ より小さい。界面特性が改善された。次に、 150°C の環境温度下でキャパシターに正および負の 3 MV/cm の直流電圧を30分間印加することにより信頼性試験を行った。特に負の電位を印加したとき、フラットバンド電圧が変化した。前記 $3 \times 10^{11} \text{ 個 cm}^{-3}$ 以上の電子密度を有するプラズマにより形成された 4 nm のシリコン酸化膜を有する場合のフラットバンド電圧の変化は -1.8 V から -1.4 V であり、この変化量は、前記プラズマによるシリコン酸化膜を有しない場合のフラットバンド電圧の -2.5 V から -1.4 V の変化量と比べて小さく、信頼性が改善された。

【0061】

実施例3

前記した希ガスを用いずに酸素のみの環境下でシリコンを酸化させ、シリコン酸化膜を形成した。

【0062】

実施例1と同様に、反応室22内の真空排気処理後、反応室22内に酸素の気体分子を反応室22内の気体圧力が 40 Pa になるまで導入し、基板24を 300°C の温度で加熱した状態で 2.45 GHz の周波数と 3000 W の電力とを有するマイクロ波を反応室22内に供給することにより、 $3 \times 10^{11} \text{ 個 cm}^{-3}$ の電子密度を有するプラズマを生じさせ、基板24のシリコンに酸化処理を施した。前記シリコンの酸化処理時間は4分間であった。

【0063】

このシリコンの酸化処理によってシリコンに形成されたシリコン酸化膜の厚さを測定した。シリコンと酸素との組成比は $1:1.94$ であった。

【0064】

実施例4

希ガスを用いず電源周波数を上昇させてプラズマの電子密度を増加させた。実施例1と同様に、反応室22内の真空排気処理後、反応室22内に酸素の気体分

子を反応室 22 内の気体圧力が 40 Pa になるまで導入し、基板を 300℃の温度で加熱した状態で 10 GHz の周波数と 1000 W の電力とを有するマイクロ波を反応室 22 内に供給することにより、 3×10^{11} 個 cm^{-3} の電子密度を有するプラズマを生じさせ、基板 24 のシリコンに酸化処理を施した。前記シリコンの酸化処理時間は 4 分間であった。

【0065】

このシリコンの酸化処理によって形成されたシリコン酸化膜のシリコンと酸素との組成比は 1 : 1.94 であった。

【0066】

実施例 5

シリコン窒化膜を形成する場合の実施例である。2.45 GHz の電源周波数を用い、混合気体として Ar の気体分圧を $\text{Ar} / (\text{Ar} + \text{O}_2) = 95\%$ 、気体圧力を 80 Pa とし、反応室 22 へのマイクロ波供給電力として 1000 W の電力を供給し、シリコン窒化膜を形成した。このシリコンの窒化処理によってシリコン窒化膜のシリコンと窒素との組成比は 3 : 3.84 であった。

【0067】

実施例 6

シリコン酸化膜について、酸化温度とリーク電流密度との関係を調べた。図 13 は、純粋酸素プラズマによるシリコン酸化膜および Kr 混合酸素 ($\text{Kr} = 97\%$) プラズマによるシリコン酸化膜についての、酸化温度とリーク電流密度 (2 MV/cm 印加時の電流密度) との関係を示すグラフである。シリコン酸化膜の厚さは 4 nm である。酸化温度が 350℃から 200℃に低下したとき、リーク電流密度は $1.5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 以下と小さく、また、Kr 混合酸素プラズマによるシリコン酸化膜では、ほとんど変化しなかった。一方、純粋酸素プラズマによるシリコン酸化膜では、リーク電流密度は、温度が低くなるにつれて増加した。

【0068】

前記誘電体膜に代えて、シリコンの酸化物と窒化物とを備えるシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜としても、理想的な組成比を有する酸化シリコンまたは窒化シ

リコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む誘電体膜とすることができる。

【0069】

前記基板はガラス基板またはプラスチック基板である。あるいは、前記ガラス基板またはプラスチック基板上の少なくとも一部に直接または間接的にシリコン層またはシリコン化合物層が形成され、前記誘電体膜は前記シリコン層またはシリコン化合物層上の少なくとも一部に形成されるものであってもよい。

【0070】

前記プラスチック基板として、ポリイミド (Polyimide) 樹脂 (最高温度 275℃)、ポリエーテルエーテルケトン (Polyetheretherketone) 樹脂 (以下「PEEK」という。最高温度 250℃)、ポリエーテルスルホン (Polyethersulphone) 樹脂 (以下「PES」という。最高温度 230℃)、ポリエーテルイミド (Polyetherimide) 樹脂 (以下「PEI」という。最高温度 200℃)、ポリエチレンナフタレート (Polyethylenenaphthalate) 樹脂 (以下「PEN」という。最高温度 150℃)、または、ポリエチレンテレフタレート (Polyethyleneterephthalate) 樹脂 (以下「PET」という。) のようなポリエステル (Polyester) 樹脂 (最高温度 120℃) からなるものを用いることができる。

【0071】

前記ガラス基板を用いた場合には、製造工程における環境温度および前記ガラス基板に加えられる温度として、一般に約 600℃の最高温度を採用することができる、また、前記プラスチック基板を用いた場合には、製造工程における環境温度および前記プラスチック基板に加えられる温度として、前記した各樹脂についてそれぞれの前記最高温度を採用することができる、

【0072】

前記した実施例において、例えば前記シリコンの全部を、透明性を有する膜であるシリコン酸化膜に変えることにより、レンズのコーティング層に用いることができる。前記シリコン酸化膜について、前記したようにシリコンと酸素との組成比は理想的な組成比であるので、レンズのコーティング層における光学的特性

、例えば屈折率が優れたものとなる。

【0073】

実施例 6

前記した誘電体膜を半導体素子の絶縁層例えば薄膜トランジスタ（以下「TF T」という。）のゲート絶縁層とすることにより、半導体装置におけるリーク電流および界面準位が改善され、半導体装置の電気的特性が向上した。また、組成比について $\text{Si} : \text{O}_2 = 1 : 1.94$ の酸化シリコンまたは $\text{Si} : \text{N} = 3 : 3.84$ の窒化シリコンを含むシリコン酸窒化膜を有するゲート絶縁層とすることにより、TF Tの初期の電気的特性およびその電気的特性が経時的に保たれ、信頼性が改善された。

【0074】

実施例 7

基板としてポリイミド樹脂からなる基板を用いて薄膜トランジスタ（以下「TF T」という。）を作製した例を、図10を参照して説明する。図10に示す例においては、ポリイミド樹脂からなる基板101は、その両面に、シリコンのレーザ結晶化時の耐熱性向上と前記樹脂からのガス放出の防止とのために、それぞれ200nmの厚さを有する酸化シリコン層（図示せず）が蒸着法により形成されている。

【0075】

半導体装置の製造に際し、まず、図10（a）に示すように、基板101上に下地絶縁層102と非晶質シリコン層103とをこの順に形成後、非晶質シリコン層103に脱水素処理を施す。図10（b）に示すように、ガラス基板101を矢印105の方向に走査させながら非晶質シリコン層103にレーザ光を照射する。非晶質シリコン層103は、図10（c）に示すように、多結晶シリコン層106になる。多結晶シリコン層106の部分的な除去後、図10（d）および（e）に示すように、多結晶シリコン層106上にゲート絶縁層107とゲート電極110とを形成後、ゲート電極110をマスクにして多結晶シリコン層106の一部にn型またはp型の不純物をゲート絶縁層107を通して注入し、多結晶シリコン層106の一部にソース領域108およびドレイン領域109を形

成する。ゲート絶縁層 107 は、実施例 2 に説明したと同様に、 Kr/O_2 が 97% / 3% である環境下で 4 nm の厚さのシリコン酸化膜を形成した後、このシリコン酸化膜上に、TEOS と O_2 との混合気体の環境下で 50 nm のシリコン酸化膜 (SiO_2) を VHF-CVD 装置を用いて形成することにより形成した。

【0076】

次に、図 10 (f) を参照するに、レーザ光照射によりソース領域 108 およびドレイン領域 109 内の不純物の活性化を行った後、層間絶縁層 111 を形成し、ソース領域 108 およびドレイン領域 109 の各領域の上方に位置するゲート絶縁層 107 および層間絶縁層 111 の部分にコンタクトホールを形成し、ソース領域 108 およびドレイン領域 109 との電氣的な接続のためのソース電極 112 およびドレイン電極 113 を形成し、電氣的信号の伝達のための金属配線 114 を形成する。

【0077】

これにより、ソース領域 108 とドレイン領域 109 との間のチャネル領域 115 を流れる電流がゲート電極 110 への印加電圧すなわちゲート電圧によって制御される多結晶シリコン薄膜トランジスタが得られる。

【0078】

電子の移動度について、前記 3×10^{11} 個 cm^{-3} 以上の電子密度を有するプラズマにより形成されたシリコン酸化膜を有しない場合には $50 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であるのに対し、前記シリコン酸化膜を有する場合は $80 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であり、電子の移動度が向上した。また、信頼性試験を、ソース電位、ドレイン電位およびゲート電位をそれぞれ 0 V、5 V および 5 V として 2 時間行った。TFET 特性のしきい値電圧の変化量が、前記プラズマによるシリコン酸化膜を有しない場合に 2.0 V であるのに対し、前記プラズマによるシリコン酸化膜を有する場合には 1.0 V であり、減少したことが確認された。これは、本発明により、化学量論的に理想に近い組成比を有するシリコンの酸化膜、窒化膜あるいは酸窒化膜を低温環境下で得ることができるからである。前記した例においては、プラスチック基板をポリイミド樹脂からなる基板としたが、これに代えて、ポ

リエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、または、ポリエチレンテレフタレート樹脂のようなポリエステル樹脂からなるものを用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る誘電体膜の形成方法を実施するために用いることのできるプラズマ発生装置の例を概略的に示す側面図。

【図 2】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 3】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 4】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 5】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 6】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 7】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 8】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 9】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 10】

本発明に係る半導体装置およびその製造方法を説明するための図。

【図 11】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 12】

本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【図 13】

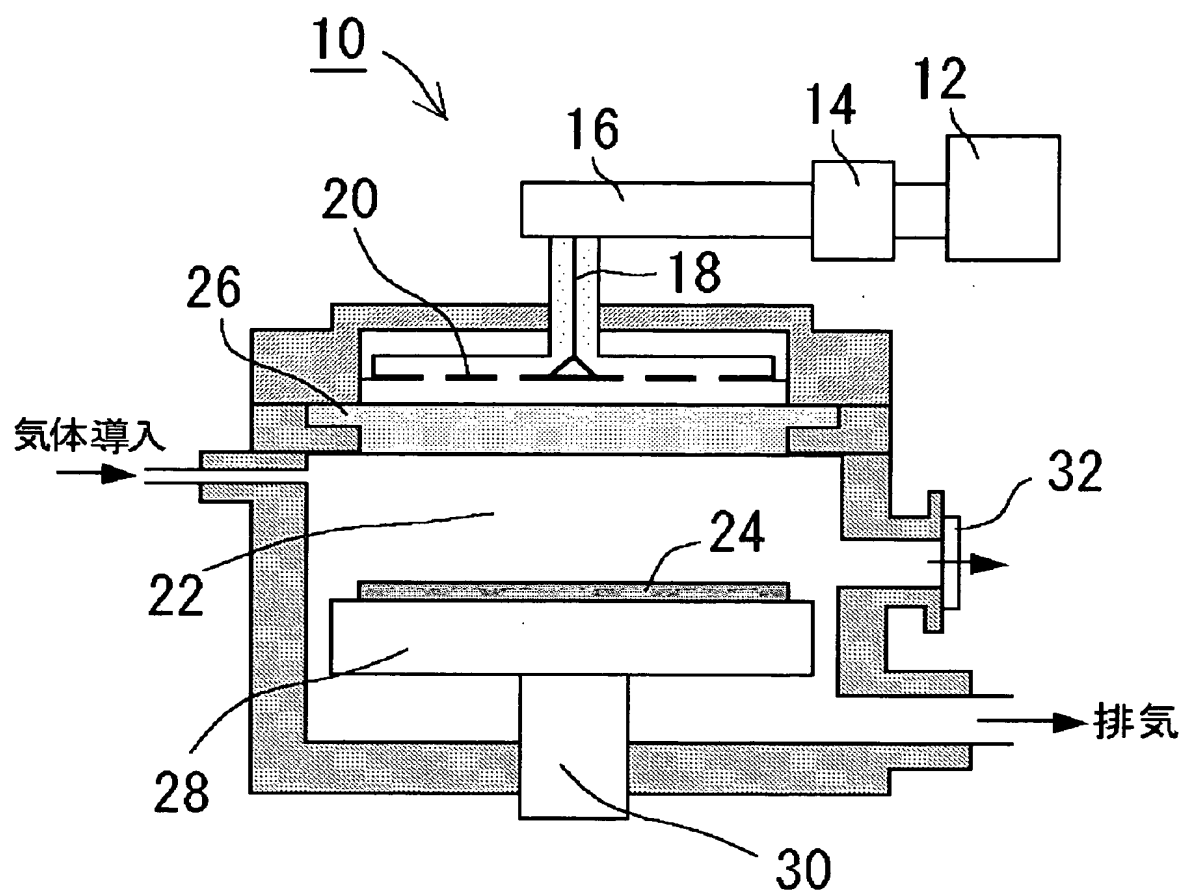
本発明に係る誘電体膜およびその形成方法を説明するためのグラフを示す図。

【符号の説明】

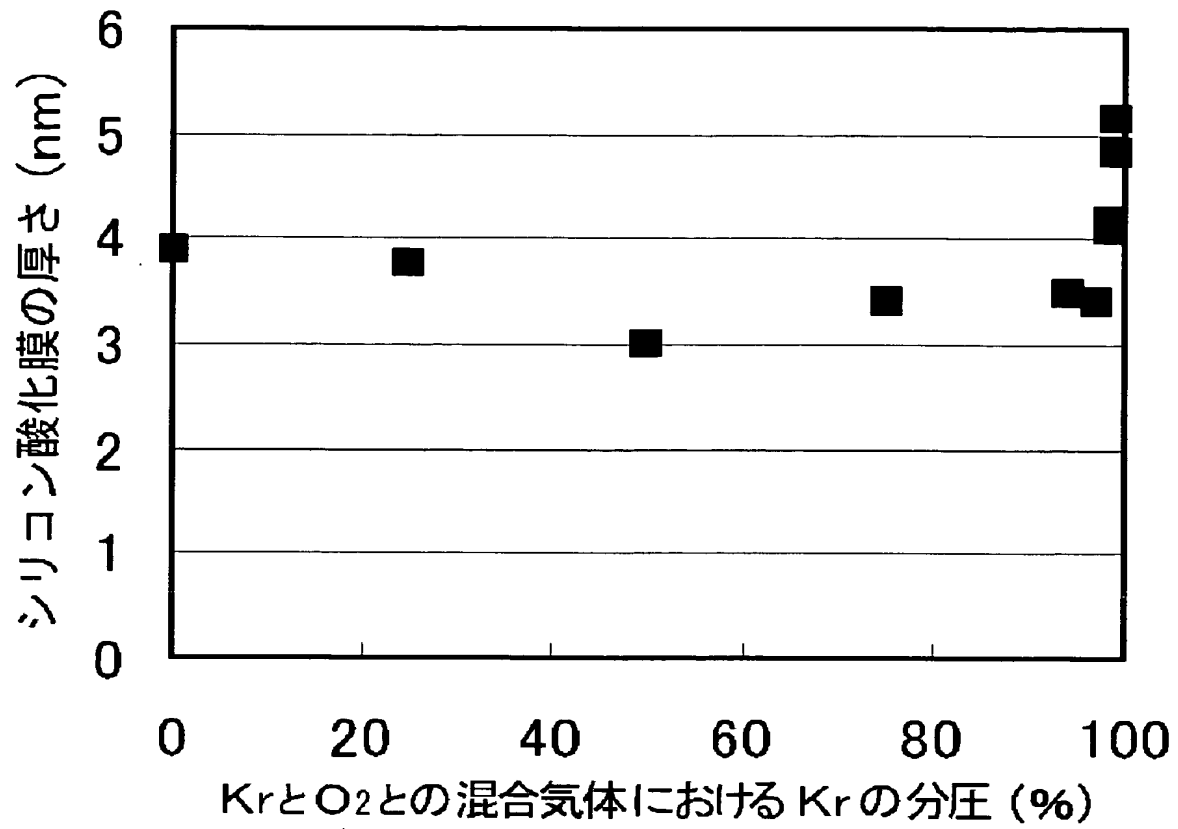
10…プラズマ発生装置、12…電源装置、14…チューナ、16…導波管、
18…同軸ケーブル、20…ラジアルラインスロットアンテナ、22…反応室、
24…基板、26…石英窓、28…支持板、30…回転駆動装置、32…分析用
ポート、10…ガラス基板、102…下地絶縁層、103…非晶質シリコン層、
106…多結晶シリコン層、107…ゲート絶縁層、108…ソース領域、10
9…ドレイン領域、110…ゲート電極、111…層間絶縁層、112…ソース
電極、113…ドレイン電極、114…金属配線

【書類名】 図面

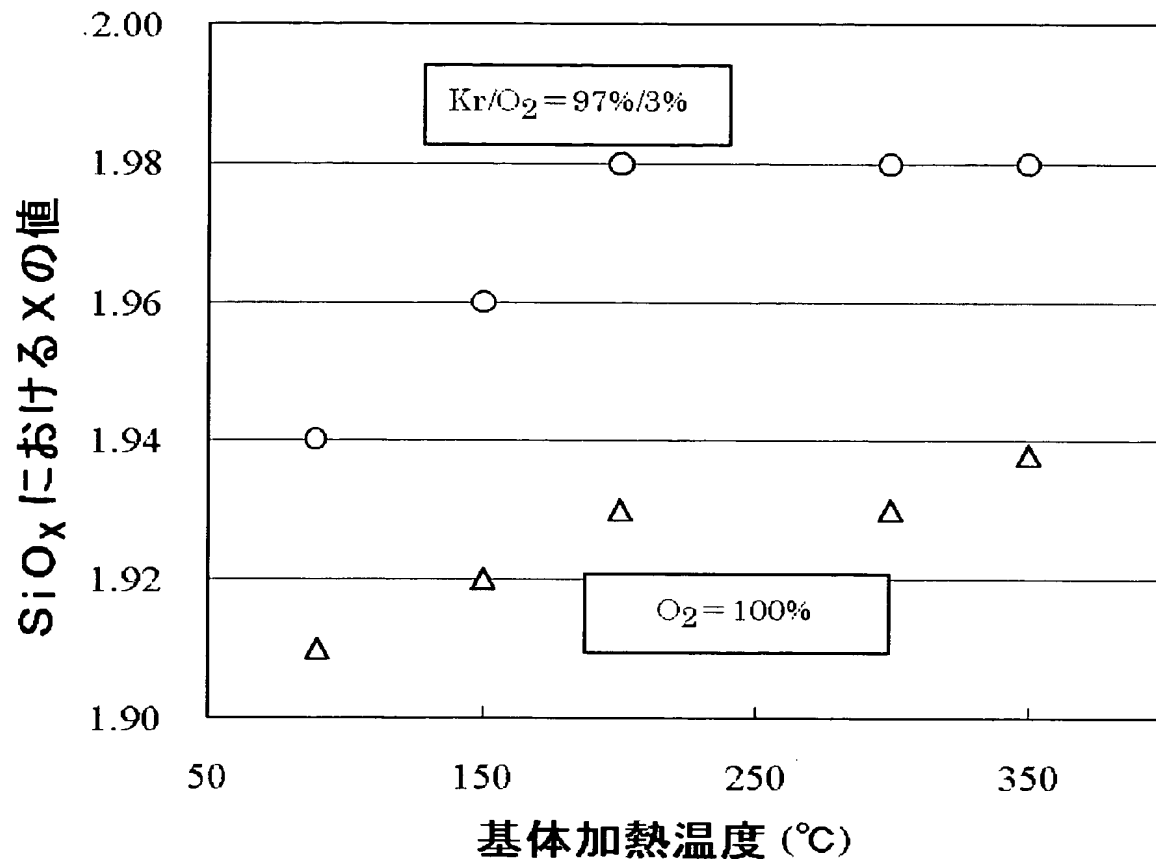
【図 1】



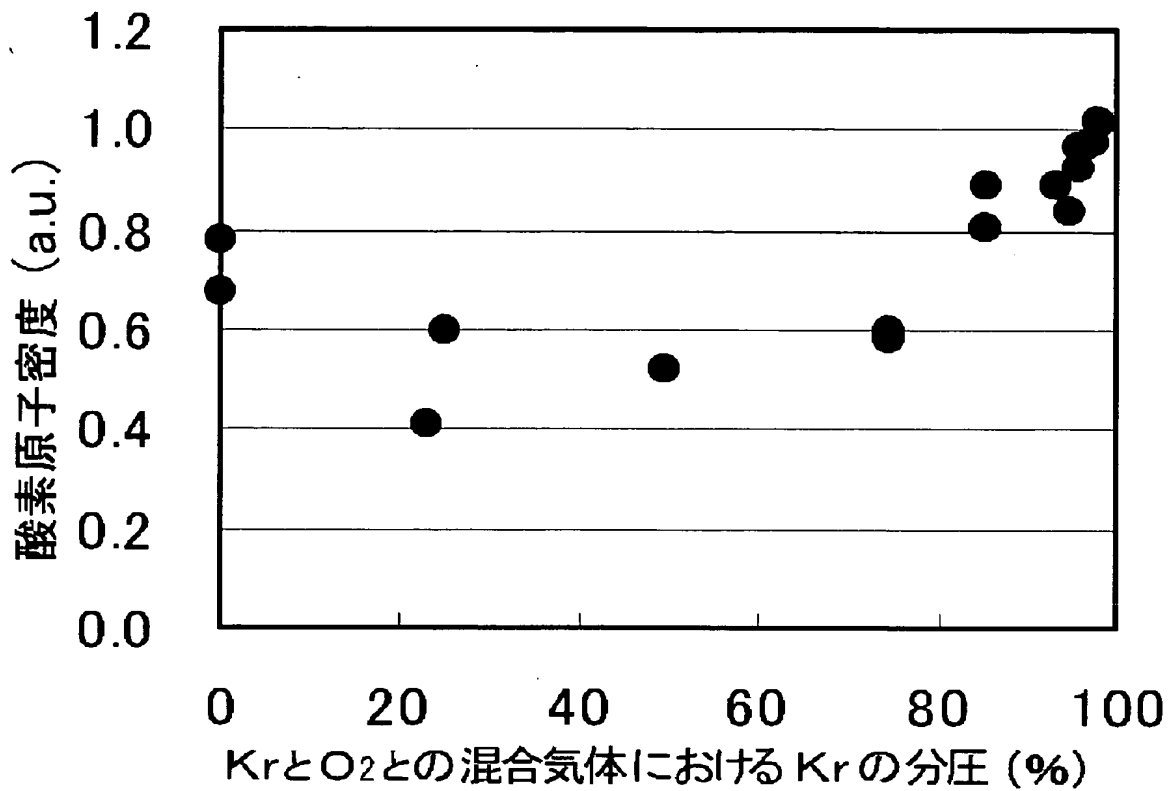
【図 2】



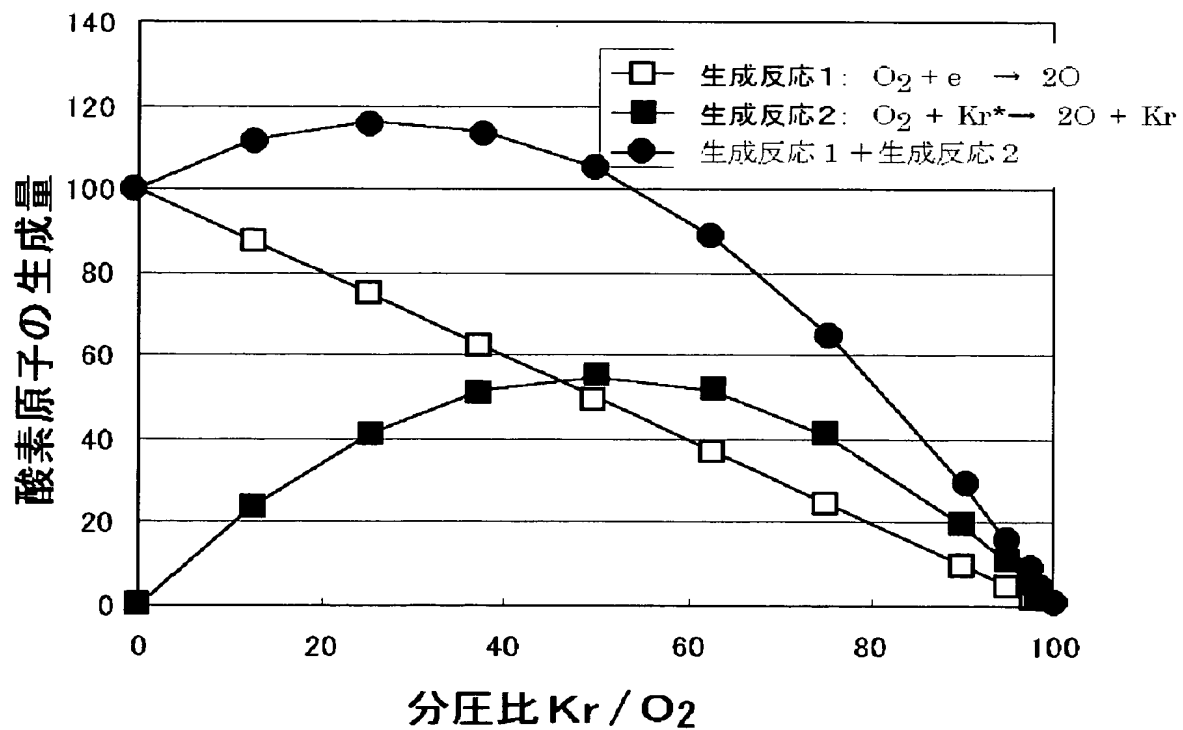
【図 3】



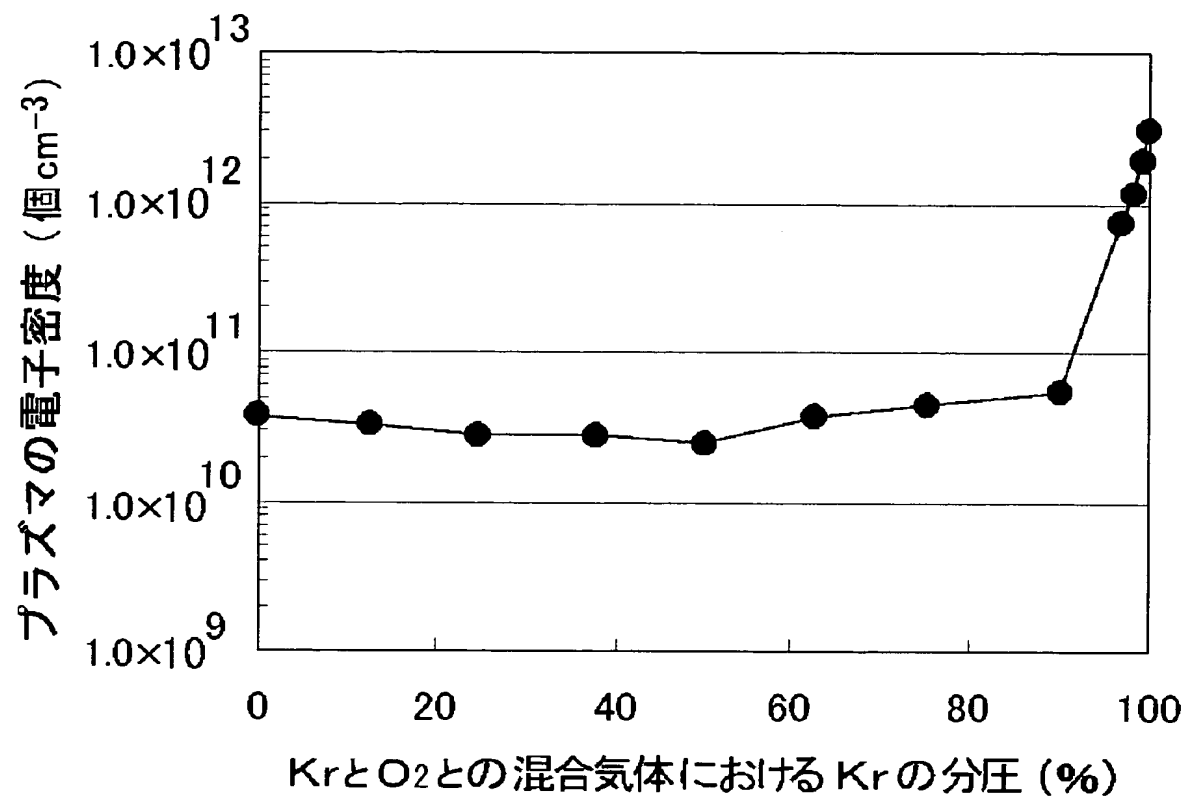
【図 4】



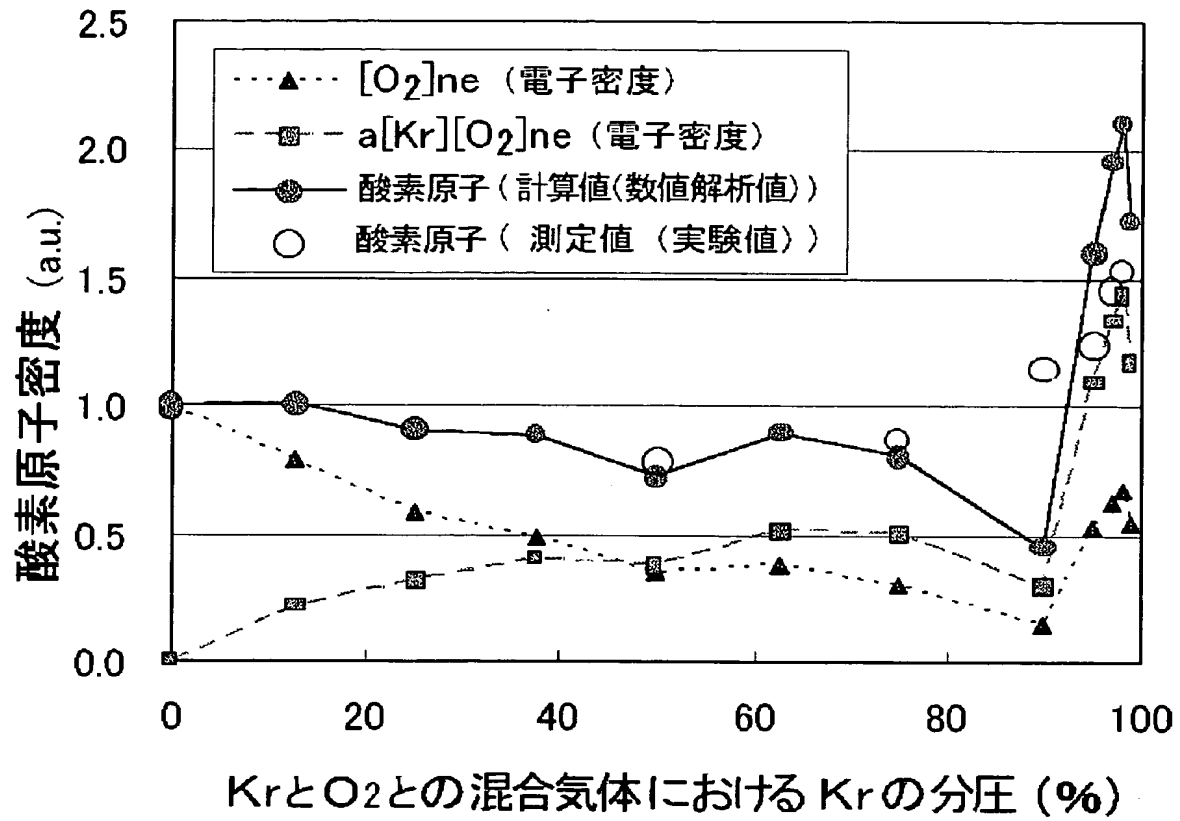
【図 5】



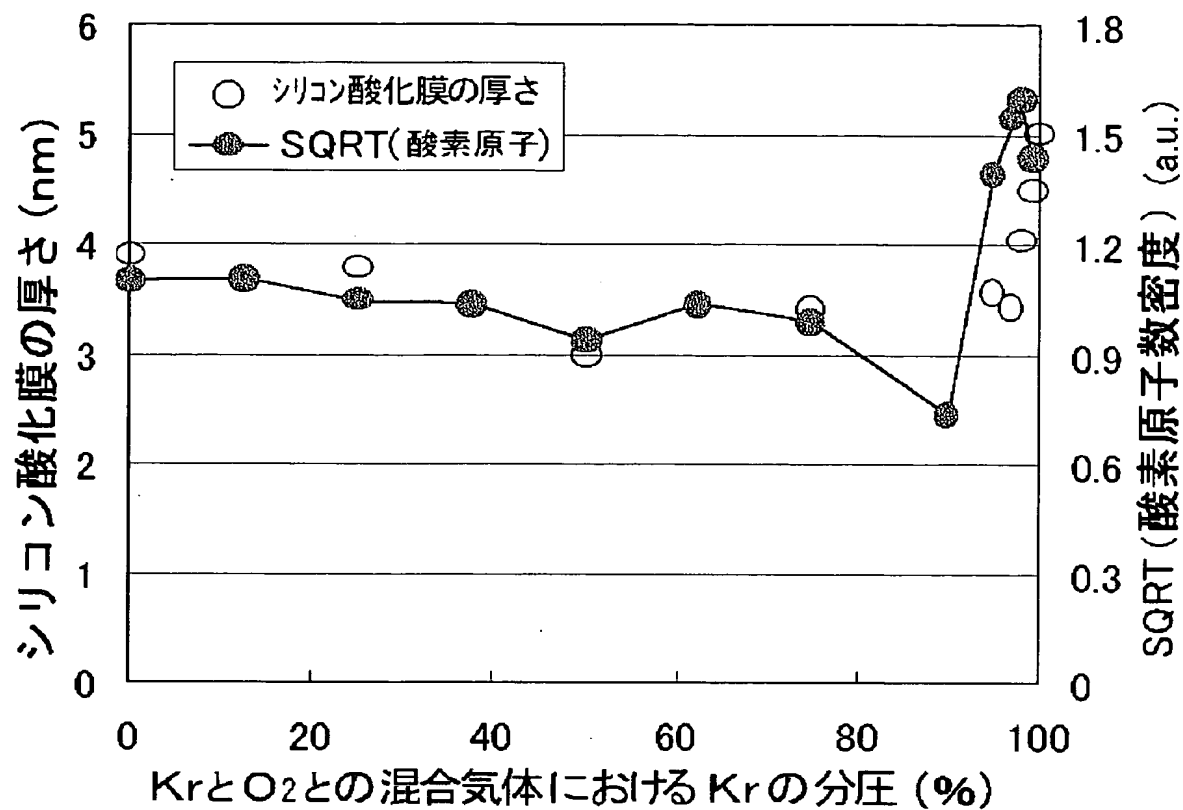
【図 6】



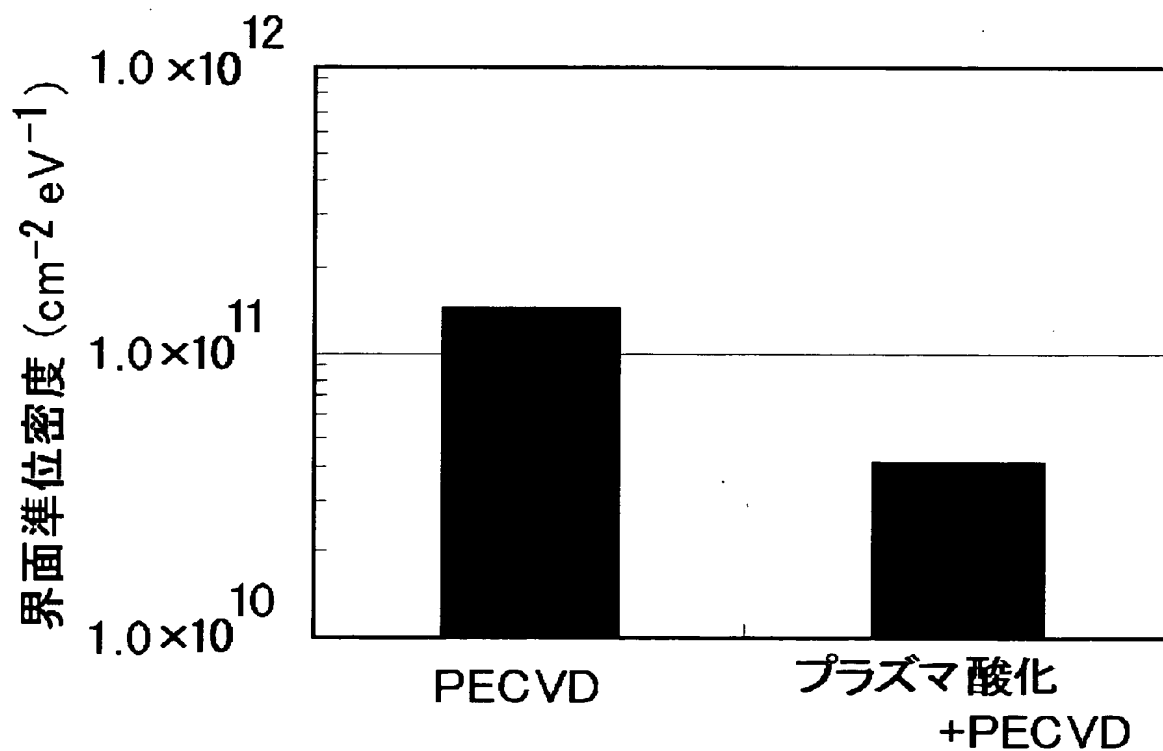
【図 7】



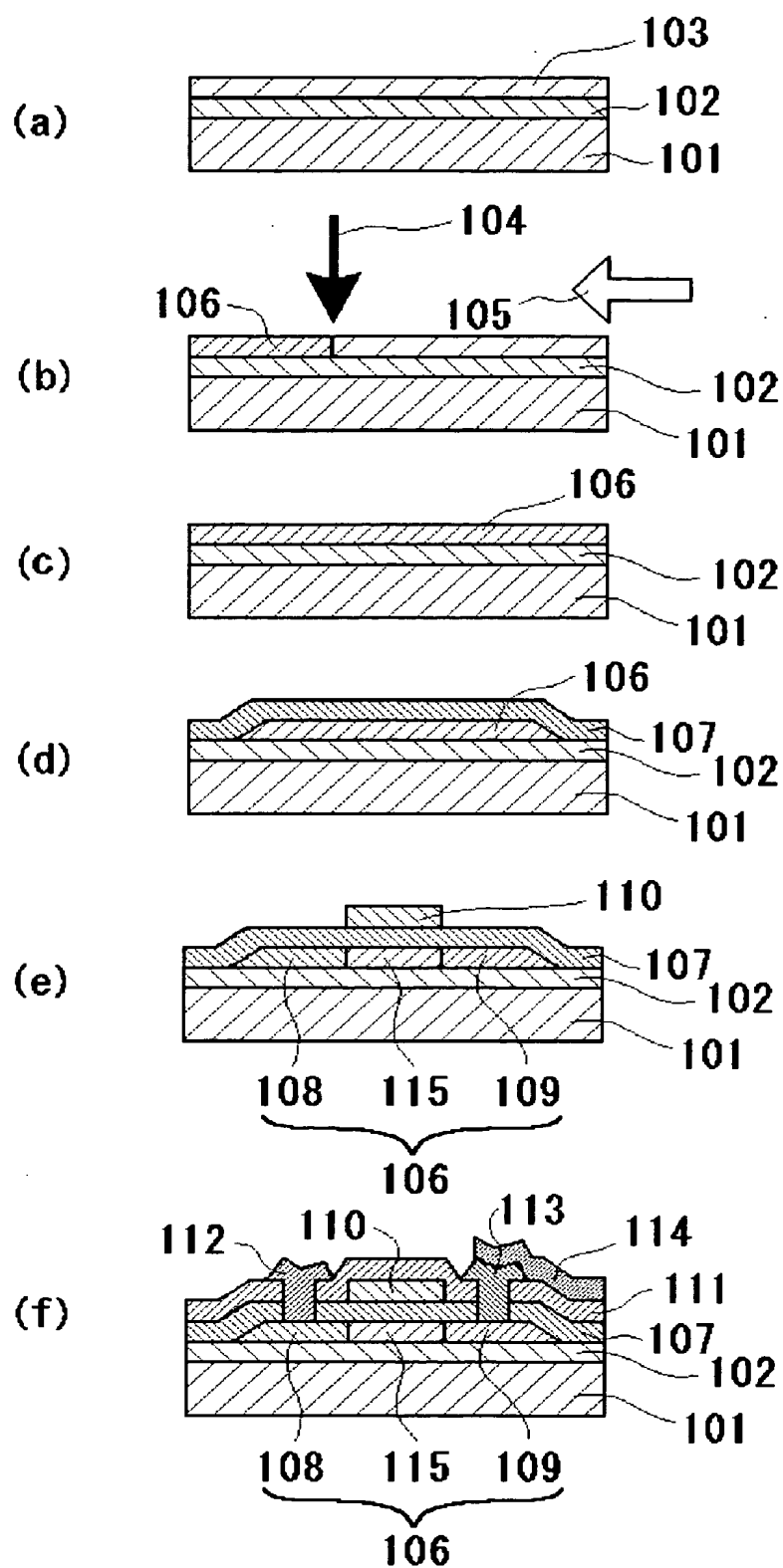
【図 8】



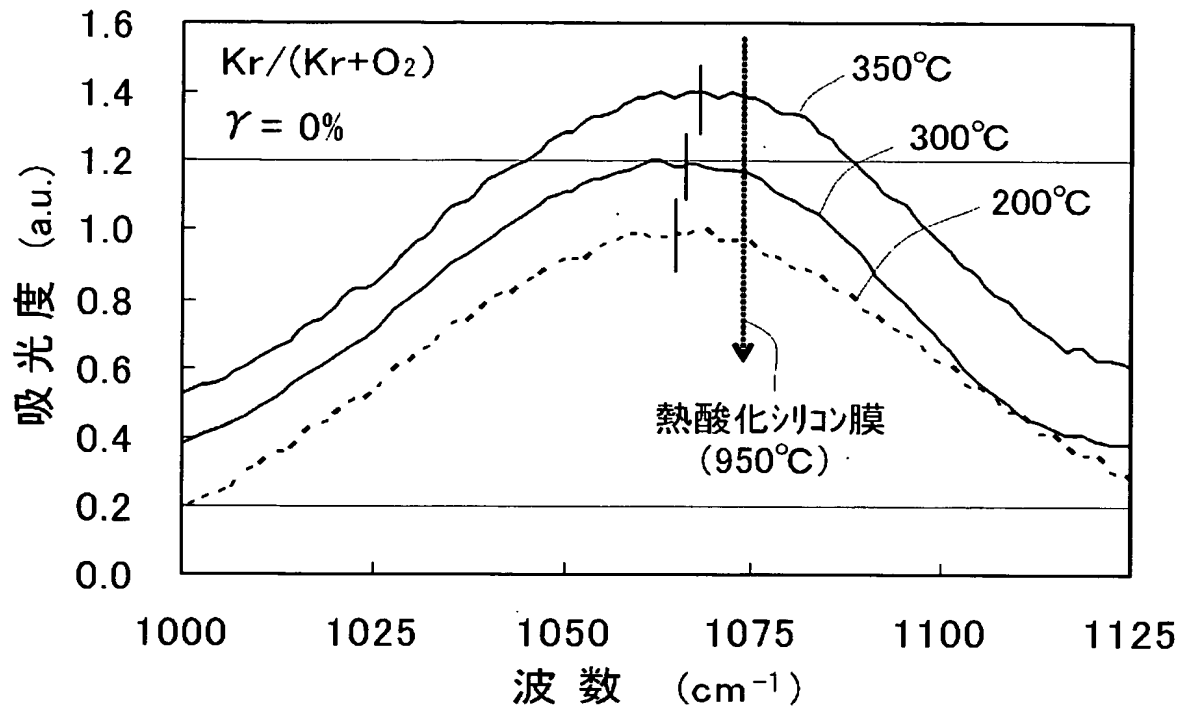
【図 9】



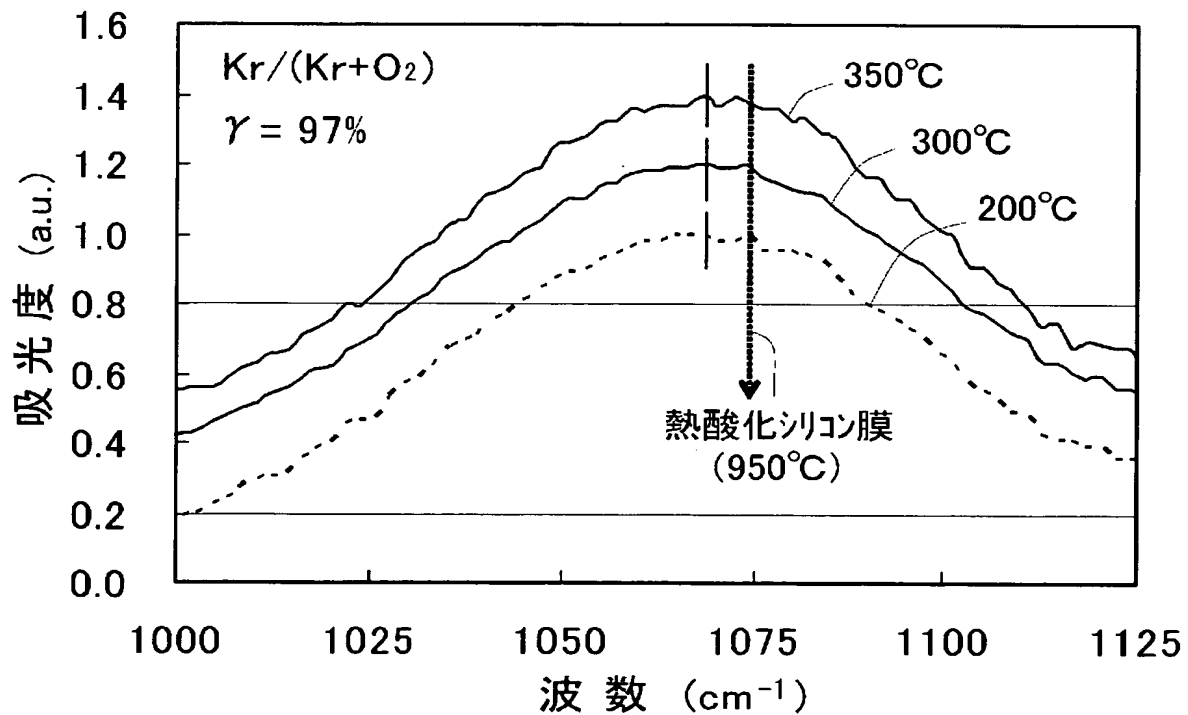
【図 10】



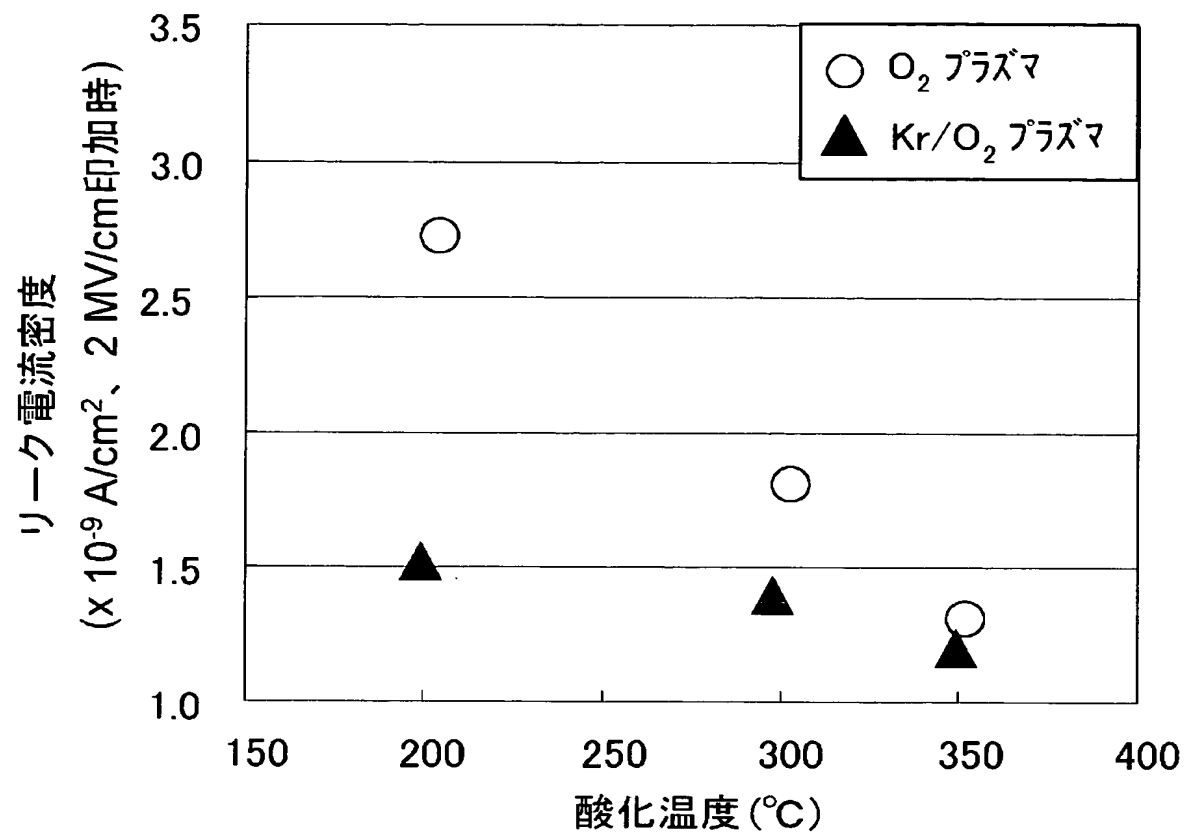
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温環境下での形成においても品質が改善された誘電体膜およびその形成方法ならびに誘電体膜を用いた半導体装置およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 希ガス希釈または電源周波数を上げる等の方法により高電子密度のプラズマを生じさせ、高密度の酸素原子または窒素原子を生じさせることにより高品質の誘電体膜を形成する。誘電体膜は、基体上の少なくとも一部に形成された、シリコンと酸素との組成比が $(1 : 1.94) \sim (1 : 2)$ であるシリコン酸化膜、シリコンと窒素との組成比が $(3 : 3.84) \sim (3 : 4)$ であるシリコン窒化膜、あるいは、シリコンと酸素との組成比が $(1 : 1.94) \sim (1 : 2)$ である酸化シリコンまたはシリコンと窒素との組成比が $(3 : 3.84) \sim (3 : 4)$ である窒化シリコンを備えるシリコン酸窒化膜を含む。

【選択図】 図 1

特 願 2 0 0 3 - 1 2 1 7 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 2 8 6 6 5 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 1 年 7 月 1 8 日

新規登録

住 所
氏 名

神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地
株式会社 液晶先端技術開発センター